

MENU**SEARCH****INDEX****DETAIL****JAPANESE**

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-071663

(43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl.

B32B 7/02**B32B 9/00**

(21)Application number : 08-248760

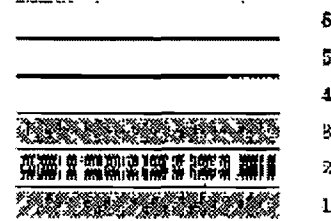
(71)Applicant : TOYO METALLIZING CO LTD

(22)Date of filing : 30.08.1996

(72)Inventor : WATANABE HIDEO
TERANISHI MASAYOSHI**(54) GAS BARRIER LAMINATED STRUCTURE****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent a lowering of gas barrier properties in printing process while enhancing the close bonding strength of printing ink by forming a transparent vapor deposition layer on a plastic film and subsequently providing a coating layer consisting of an org. polymer and an inorg. fine powder.

SOLUTION: A transparent vapor deposition layer 2, a coating layer 3, a printing layer 4, a gas barrier plastic film 5 and a sealant film 6 are successively laminated on a plastic film 1 becoming a base. The coating layer 3 is a layer consisting of an org. polymer and an inorg. fine powder and, as the org. polymer copolyester, especially, polyester wherein an acid component consists of terephthalic acid and isophthalic acid and a diol component consists of ethylene glycol and neopentyl glycol is pref. used.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

19.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-71663

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B	7/02		B 3 2 B	7/02
	9/00			9/00
				A

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-248760

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 8 月30日

(71) 出願人 000222462

東洋メタライジング株式会社

東京都中央区日本橋本石町 3 丁目 3 番16号

(72) 発明者 渡辺 英男

静岡県三島市長伏33の 1 東洋メタライジ
ング株式会社三島工場内

(72) 発明者 寺西 正芳

静岡県三島市長伏33の 1 東洋メタライジ
ング株式会社三島工場内

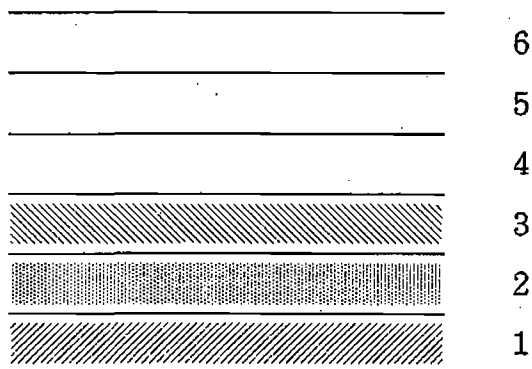
(74) 代理人 弁理士 香川 幹雄

(54) 【発明の名称】 ガスバリアー性積層構成体

(57) 【要約】

【課題】透明蒸着フィルムの蒸着面に保護塗工層を設けて印刷工程でのガスバリアー性低下を防止するとともに、印刷インキの密着力を強固にして印刷加工適性を改善することにより透明蒸着面への直接印刷を可能にし、このことによって従来不可能であった透明蒸着フィルムの包装材料としての積層構成体を提供すること。

【解決手段】プラスチックフィルム上に透明蒸着層を形成し、次いで有機高分子と無機微粉末からなる塗工層を設け、さらに該表面に印刷加工を施し、この印刷加工面にシーラントフィルムを積層してなるガスバリアー性積層構成体。



【特許請求の範囲】

【請求項1】プラスチックフィルム上に透明蒸着層を形成し、次いで有機高分子と無機微粉末からなる塗工層を設け、さらに該表面に印刷加工を施し、この印刷加工面にシーラントフィルムを積層してなるガスバリアー性積層構成体。

【請求項2】印刷加工面にガスバリアー性プラスチックフィルムを積層し、さらに該ガスバリアー性プラスチックフィルムにシーラントフィルムを積層してなる請求項1記載のガスバリアー性積層構成体。

【請求項3】塗工層における無機微粉末の存在量が有機高分子に対して0.05～8重量%であることを特徴とする請求項1もしくは2に記載のガスバリアー性積層構成体。

【請求項4】無機微粉末の粒径が1～3 μ mであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のガスバリアー性積層構成体。

【請求項5】無機微粉末が酸化珪素であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のガスバリアー性積層構成体。

【請求項6】透明蒸着層が、蒸気化したアルミニウムと蒸着機内に導入した酸素ガスの化学反応によって生成した酸化アルミニウムの堆積膜であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のガスバリアー性積層構成体。

【請求項7】塗工層が、酸成分がテレフタル酸とイソフタル酸とらなりジオール成分がエチレングリコールとネオペンチルグリコールとからなるポリエステルに酸化珪素微粉末を0.1～8重量%添加した組成物からなり、厚みが0.01～3 μ mであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のガスバリアー性積層構成体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスバリアー性積層構成体に関し、さらに詳しくは透明蒸着フィルムを使用した包装材料としてのガスバリアー性積層構成体に関する。

【0002】

【従来の技術】食品、医薬品、日用雑貨における包装材料に求められる諸機能のうち、酸素・水蒸気等の遮断性いわゆるガスバリアー性は、内容物の品質保持の点から最も重要な特性のひとつとなっており、アルミ蒸着フィルムやアルミ箔などが優良な包装材料として用いられて来た。しかしながら、近年高まりつつある環境問題や製造物責任（PL）問題への対応の点で、すなわち前者に関しては廃棄物焼却時の残渣、後者に関しては内容物の目視不能の問題を有しており、最近では透明でガスバリアー性を持ついわゆる透明蒸着フィルムが新素材として多用されるようになってきた。

【0003】透明蒸着フィルムは、酸化アルミニウム、

酸化珪素、酸化マグネシウムなどの無機化合物の薄膜を、主として反応蒸着法などによって、プラスチックフィルム上に形成したもので、透明でガスバリアー性を持ち、かつ環境問題にも適応性の高い包装材料と言えるものである。しかしながら、問題点もいくつかあり、その中で特に印刷・ラミ加工での適性が低いという重大な問題点を持っている。

【0004】すなわち、透明蒸着面に直接印刷を行う場合、印刷機の多数のローラーと蒸着面の間に生じる微小な角度のズレが蒸着面をこする擦過現象を起こし、蒸着面の無機化合物薄膜に損傷を与えることが主因で、当初のガスバリアー性が印刷加工工程を経ることにより著しく低下してしまうことが知られている。

【0005】印刷加工工程におけるガスバリアー性の低下は、擦過現象のほかに、工程全体で、特に巻き取り部で、フィルムにかかる張力の影響により生じる蒸着層のマイクロクラックや、印刷インキに添加された界面活性剤、分散剤、PH調整剤などの各種助剤の化学反応的影響にも起因する。この現象は、無機酸化物の反応蒸着膜に特に著しく見られるが、これは酸化物内にボイドが多く存在することや、酸化物が柱状に結晶成長し、この柱状構造がリジッドで脆いことなどに起因している。

【0006】従来、透明蒸着フィルムを包装材料として積層する場合は、透明蒸着層のガスバリアー性低下防止のため、蒸着面への直接印刷を避ける構成でのみ行われていた。

【0007】たとえば、酸化アルミ蒸着層を形成したポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムを透明バリア材として用いる場合に、予め印刷加工した延伸ポリプロピレンフィルム（OPP）と、酸化アルミ蒸着層を形成したPETフィルムをラミネートし、その後にさらに未延伸ポリプロピレンフィルム（CPP）などのシーラントをラミネートする構成をとるとか、酸化アルミ蒸着層を形成したPETフィルムの蒸着面と、予め印刷した延伸ナイロンフィルム（ON）をラミネートしてその後にシーラントを貼合する構成をとる、などである。また、構成を透明ガスバリア蒸着フィルム／シーラントの2層構成にするには、印刷加工をしないことが前提とならざるを得なかった。

【0008】印刷加工は、インキ成分の人体や食品への移行を防ぐ食品衛生上の対策から、包装材料の最外層には行わず、接触の起こらない積層体の内層に行う必要がある。また、印刷加工では、耐熱性、寸法安定性、機械特性に優れたPETフィルムを使用するのが最も望ましい。このような需要要求にもかかわらず、従来技術では、上記の制約を設けざるを得なかった。

【0009】また、特開昭62-295931号公報に開示されているように、透明蒸着層の可撓性を強化するための金属アルコキシド被膜を設けたり、特開平5-9317号公報に記載されるように水溶性樹脂を塗工する

方法が用いられるが、これらは透明蒸着層に可撓性を付与し、外部応力によるマイクロクラックの広がりを防ぐ蒸着膜の保護効果のみであり、印刷加工におけるローラ一面との擦過やインキ成分中の添加剤の化学反応的影響を防止するには不十分であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】透明蒸着フィルムの蒸着面に保護塗工層を設けて印刷工程でのガスバリア性低下を防止するとともに、印刷インキの密着力を強固にして印刷加工適性を改善することにより透明蒸着面への直接印刷を可能にし、このことによって従来不可能であった透明蒸着フィルムの包装材料としての積層構成体を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らが鋭意検討の結果、本発明の目的は、下記の発明によって工業的に有利に達成された。

【0012】[1] プラスチックフィルム上に透明蒸着層を形成し、次いで有機高分子と無機微粉末からなる塗工層を設け、さらに該表面に印刷加工を施し、この印刷加工面にシーラントフィルムを積層してなるガスバリア性積層構成体。

【0013】[2] 印刷加工面にガスバリア性プラスチックフィルムを積層し、さらに該ガスバリア性プラスチックフィルムにシーラントフィルムを積層してなる上記[1]記載のガスバリア性積層構成体。

【0014】[3] 塗工層における無機微粉末の存在量が有機高分子に対して0.05～8重量%であることを特徴とする上記[1]もしくは[2]に記載のガスバリア性積層構成体。

【0015】[4] 無機微粉末の粒径が1～3 μ mであることを特徴とする上記[1]～[3]のいずれかに記載のガスバリア性積層構成体。

【0016】[5] 無機微粉末が酸化珪素であることを特徴とする上記[1]～[4]のいずれかに記載のガスバリア性積層構成体。

【0017】[6] 透明蒸着層が、蒸気化したアルミニウムと蒸着機内に導入した酸素ガスの化学反応によって生成した酸化アルミニウムの堆積膜であることを特徴とする上記[1]～[5]のいずれかに記載のガスバリア性積層構成体。

【0018】[7] 塗工層が、酸成分がテレフタル酸とイソフタル酸とらなりジオール成分がエチレングリコールとネオペンチルグリコールとからなるポリエステルに酸化珪素微粉末を0.1～8重量%添加した組成物からなり、厚みが0.01～3 μ mであることを特徴とする上記[1]～[5]のいずれかに記載のガスバリア性積層構成体。

【0019】本発明の最大の特徴は、プラスチックフィルム上の透明蒸着層面に有機高分子と無機添加剤からな

る塗工層を設けた点であり、これにより印刷工程でのガスバリア性低下を防止するとともに、印刷インキの密着力を強固にして印刷加工適性を改善した点にある。

【0020】

【発明の実施の形態】図1、図2及び図3は、本発明にかかるガスバリア性積層構成体の構成の例を示す概略図である。図において、1は、ベースとなるプラスチックフィルムを、2は、透明蒸着層を、3は、塗工層を、4は、印刷層を、5は、ガスバリア性プラスチックフィルムを、そして6は、シーラントフィルムを、それぞれ示す。図1に示すものが最も典型的な態様である。図2に示すものはベースフィルムの裏面すなわち透明蒸着層のない面にシーラントフィルムが積層されている態様である。図3に示すものは、5のガスバリア性プラスチックフィルムを省略した態様である。本発明において、5のガスバリア性プラスチックフィルムの使用は必須ではない。

【0021】1のベースフィルムとしては、プラスチックフィルムであれば特に制限はないが、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルムおよびポリエチレンナフタレートフィルムなどのポリエステルフィルムが好ましく用いられる。

【0022】2の透明蒸着層は、通常アルミニウム、珪素、マグネシウム及びスズなどの金属の酸化物からなる蒸着薄膜であり、その膜厚は、20～7000オングストロームの範囲が適している。薄膜の内部歪が増加するので、7000オングストロームを超えないことが好ましく、またガスバリア性の性能が落ちてくるので、20オングストロームを切らないことが好ましい。この透明蒸着層は、通常真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などで形成するが、本発明においては、真空蒸着法の一つである反応蒸着法により酸化アルミニウム層を形成するのが最も好ましい。

【0023】3の塗工層は、有機高分子と無機微粉末とからなる層であり、有機高分子としては、共重合ポリエステル、特に酸成分がテレフタル酸とイソフタル酸とらなりジオール成分がエチレングリコールとネオペンチルグリコールとからなるポリエステルが好ましく用いられる。無機微粉末としては、特に制限はないが、酸化珪素が好ましく用いられる。無機微粉末の粒度は、1～3 μ mの範囲であることが好ましい。無機微粉末の存在量は、有機高分子に対して0.05～8重量%であることが好ましい。特に好ましくは0.1～8重量%である。この値が8重量%を超えると、塗工層が白濁する恐れがある。塗工層の厚みは、通常0.01～3 μ mの範囲である。塗工層の形成方法は、通常のロールコーティング法が用いられる。

【0024】4の印刷層の形成には、着色成分、各種助剤、ヒピクルから成り立つ一般的な印刷インキが用いられる。

【0025】5のガスバリアー性プラスチックフィルムは、構成全体に柔軟性を持たせて突き刺し耐性を付与するため、ガスバリアー性をさらに強化するため、ナイロンフィルムやポリビニルアセテートフィルムが好ましく用いられる。

【0026】6のシーラントフィルムは、構成体が包装材料として製袋される時に熱封止するためのもので、未延伸ポリプロピレンフィルム(CPP)、ポリエチレンフィルム、アイオノマーフィルムなどのフィルムや熱封止層が付与されたいわゆるヒートシーラブルタイプのポリエチレンテレフタレートフィルム、延伸ポリプロピレンフィルム(OPP)などが用いられる。

【0027】

【実施例】以下実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0028】[実施例1] 12 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム表面に、所定の反応蒸着法により、Al₂O₃の300オングストロームの堆積層を形成し、*

表1

表 面	O ₂ TR/WVTR	擦過試験後のO ₂ TR/WVTR	すべり係数 (μ E/ μ d)
SiO ₂ O ₂	1.5	20/30	0.7/0.6
エステルレジン+SiO ₂	1.5	1.6/1.7	0.5/0.4
エステルレジンのみ	1.5	1.7/1.7	0.8/0.7

擦 過 試 験 : 学振型染色堅牢度試験機で荷重100gで10回強制擦過。
すべり係数 : ASTM D1894に準じた社内製機器で20℃×60%下で測定。

磨耗試験機で強制擦過すると、塗工層がなく層Al₂O₃層が直接擦過面になるとガスバリアー性が大幅に低下するが、塗工層があるとそれに低下はほとんど防止でき、また、表面のすべり性は酸化珪素が添加されることによって改善されている。このことから、本段階で印刷加工適性が大幅に向上していることが判る。

【0031】このようにして得た表面塗工後の蒸着フィルムを、上記と同様のグラビア塗工機で、白色インキ(大日精化製ラミックF220白)を固形分厚さ1 μ mとなるように、乾燥温度80~100℃、ライン速度80m/minで塗工した。

【0032】この印刷済蒸着フィルムの印刷面に、エステル系接着剤(東洋モートン製AD-503)を用いて

* 酸素透過率1.5cc/m²day、水蒸気透過率1.5g/m²dayの透明バリアーフィルムを得た。一方、酸成分がテレフタル酸：イソフタル酸=50：50、グリコール成分がエチレングリコール：ネオペンチルグリコール=50：50である飽和ポリエステル(東洋紡(株)製バイロン20S)をトルエン：メチルエチルケトン：酢酸エチル=1：1：1の溶媒で5重量%に溶解し、該溶解液に粒径3 μ mの酸化珪素微粉末(デグザ社製OK412)を固形分重量比で0.2%になるようにに添加した。

【0029】この調整液を使用して、通常のグラビア印刷コーター(富士機械工業(株)製C7-170型、120メッシュのグラビアロール)を用いて上記Al₂O₃フィルムの蒸着面に塗工厚さ0.5 μ mとなるように塗工・乾燥した。この段階でのバリアーフィルムの性能を表1に示した。

【0030】

【表1】

15 μ mの延伸ナイロンフィルム(ユニチカ製エンブレム)をバーコーターを用いて所定の条件で積層した。次にこの積層体のベースポリエチレンテレフタレートフィルム面にシーラントとして25 μ mのCPPフィルム(東レ合成フィルム(株)製3529S)を大日精化製接着剤E270を用いバーコーターで所定の条件で積層した。

【0033】また、蒸着面塗工を施さずに、その他は実施例1と同様にして積層体をつくり、これを比較例1として、バリアー性、接着力を測定した。その結果を表2に示した。

【0034】

【表2】

表 2

	酸素透過率 (cc/m ² ・d)	水蒸気透過率 (g/m ² ・d)	界面接着力 (g/15mm 巾)	剥離界面
実施例 1	1.6	1.6	550	A
比較例 1	1.7	30	60	B
実施例 2	1.8	1.7	480	A
比較例 2	30	25	60	B

酸素透過率 : MOCON社製 OX-TRAN TRAN 20℃ × 0%RH

水蒸気透過率 : MOCON社製 PAKMATRAN W-1 38℃ × 90%RH

界面接着力 : 巾15mmの短冊状にカットしたサンプルを、引張試験機で200mmでT剥離を行ない、その強度を測定した。

比較例 1 では、ガスバリアー性が O₂TR (酸素透過率)、WVTR (水蒸気透過率) とともに初期の 1.5 レベルから大幅に増加してしまうのに対し、実施例 1 ではほとんど変化が見られず、表面擦過の耐久性が大幅に向上しているのが判る。また、問題となる蒸着層上のインキ密着力は、実施例 1 ではインキ樹脂を接着剤層が凝集破壊 (A) するレベルすなわち 550 g を示すのに対し比較例 1 では蒸着面上のインキ層がその界面で剥離 (B) してしまい、接着力も 60 g と低いものであった。

【0035】蒸着面上の塗工膜が、加工時の擦過を防止し、かつ印刷インキとの密着を強化した結果であり、従来法では実用化出来なかった構成を可能にしたことが判る。

【0036】また、この結果は、図 2 のように中間バリアー材を最外層に配置しても、蒸着層/塗工層/印刷層の配置が変わらない限り、同様な効果を発現することは

【0037】〔実施例 2〕積層体の構成を図 3 に示すように、透明蒸着フィルムとシーラントフィルムとの 2 層とし、その他の条件は、実施例 1 と同様にして積層構成体を得、バリアー性と密着性について測定・評価した。比較例 2 も比較例 1 と同様にして作成し、測定・評価した。その結果を表 2 に示した。

【0038】この実施例 2 では、O₂TR、WVTR と*
もごくわずかな変化にとどまり界面接着力も実施例 1 と*

* 同様の状況で 480 g を示した。一方比較例 2 ではガスバリアー性が大幅に低下し、また剥離界面も比較例 1 と同様の状況であった。このことから、従来法では物性の低下から実用化できなかった構成が本発明により実現できることが判る。

【0039】

【発明の効果】透明蒸着フィルムの蒸着面上に上記特定の保護塗工層を設けて印刷工程でのガスバリアー性低下を防止するとともに、印刷インキの密着力を強固にして印刷加工適性を改善することにより透明蒸着面への直接印刷を可能にし、優れた包装材料を提供できた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】：本発明にかかるガスバリアー性積層構成体の構成の 1 例を示す概略図である。

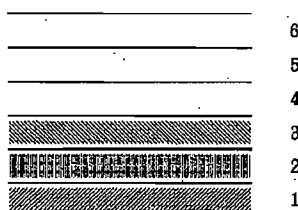
【図 2】：本発明にかかるガスバリアー性積層構成体の構成の 1 例を示す概略図である。

【図 3】：本発明にかかるガスバリアー性積層構成体の構成の 1 例を示す概略図である。

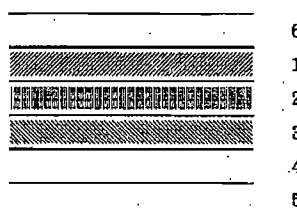
【符号の説明】

- 1 : プラスチックフィルム
- 2 : 透明蒸着層
- 3 : 塗工層
- 4 : 印刷層
- 5 : ガスバリアー性プラスチックフィルム
- 6 : シーラントフィルム

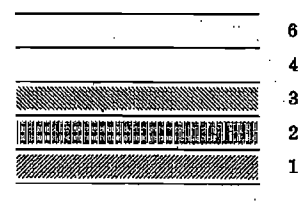
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第2部門第4区分
 【発行日】平成16年9月2日(2004.9.2)

【公開番号】特開平10-71663
 【公開日】平成10年3月17日(1998.3.17)
 【出願番号】特願平8-248760
 【国際特許分類第7版】

B 3 2 B 7/02

B 3 2 B 9/00

【F I】

B 3 2 B 7/02

B 3 2 B 9/00 A

【手続補正書】
 【提出日】平成15年8月19日(2003.8.19)
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】特許請求の範囲
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【特許請求の範囲】
 【請求項1】

プラスチックフィルム上に透明蒸着層を形成し、次いで有機高分子と無機微粉末からなる塗工層を設け、さらに該表面に印刷加工を施し、この印刷加工面にシーラントフィルムを積層してなるガスバリアー性積層構成体。

【請求項2】

印刷加工面にガスバリアー性プラスチックフィルムを積層し、さらに該ガスバリアー性プラスチックフィルムにシーラントフィルムを積層してなる請求項1記載のガスバリアー性積層構成体。

【請求項3】

塗工層における無機微粉末の存在量が有機高分子に対して0.05～8重量%であることを特徴とする請求項1もしくは2に記載のガスバリアー性積層構成体。

【請求項4】

無機微粉末の粒径が1～3 μ mであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のガスバリアー性積層構成体。

【請求項5】

無機微粉末が酸化珪素であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のガスバリアー性積層構成体。

【請求項6】

透明蒸着層が、蒸気化したアルミニウムと蒸着機内に導入した酸素ガスの化学反応によって生成した酸化アルミニウムの堆積膜であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のガスバリアー性積層構成体。

【請求項7】

塗工層が、酸成分がテレフタル酸とイソフタル酸とからなりジオール成分がエチレングリコールとネオペンチルグリコールとからなるポリエステルに酸化珪素微粉末を0.1～8重量%添加した組成物からなり、厚みが0.01～3 μ mであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のガスバリアー性積層構成体。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 3 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 3 0 】

【表 1】

表 1

表 面	O ₂ TR /WVTR	擦過試験後の O ₂ TR /WVTR	すべり係数 (μ R/ μ d)
Al ₂ O ₃	1 . 5	2 0 / 3 0	0 . 7 / 0 . 6
エステルレジン+ SiO ₂	1 . 5	1 . 6 / 1 . 7	0 . 5 / 0 . 4
エステルレジンのみ	1 . 5	1 . 7 / 1 . 7	0 . 8 / 0 . 7

擦 過 試 験 : 学振型染色堅牢度試験機で荷重 1 0 0 g で 1 0 回強制擦過。

すべり係数 : ASTM D1894 に準じた社内製機器で 2 0℃× 6 0 % 下で測定。

磨耗試験機で強制擦過すると、塗工層がなく層 Al₂O₃ 層が直接擦過面になるとガスバ
リヤー性が大幅に低下するが、塗工層があるとそれに低下はほとんど防止でき、また、表
面のすべり性は酸化珪素が添加されることによって改善されている。このことから、本段
階で印刷加工適性が大幅に向上しているこ
とが判る。